

文章编号: 1000-7032(2011)10-0988-05

新型固态照明用发光材料 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2:\text{Eu}^{2+}$ 的合成、结构与发光性能

夏志国¹, 孙家跃², 李国武¹, 熊 明¹, 杜海燕²

(1. 中国地质大学(北京)材料科学与工程学院, 北京 100083;

2. 北京工商大学 化学与环境工程学院, 北京 100048)

摘要: 制备了一种 Eu^{2+} 掺杂的新型 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2$ 蓝色发光材料, 详细研究了其晶体结构组成。采用助熔剂法生长出 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2$ 片状单晶, 解析并证实该晶体为 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2$, 其结构单元中存在交替排列的 Ca_2SiO_4 和 CaBr_2 层。荧光光谱测试表明: $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2:\text{Eu}^{2+}$ 材料可被近紫外光 (300 ~ 430 nm) 有效激发, 产生较强的蓝光发射, 发射主峰位于 470 nm 左右, 样品的紫外-可见 (UV-Vis) 光谱进一步证实了其有效吸收近紫外光的特征。研究表明, 卤硅酸盐基质的 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2:\text{Eu}^{2+}$ 材料是一种优良白光 LED 用蓝色荧光粉。

关键词: 白光 LED 照明; 蓝色荧光粉; 卤硅酸盐; 晶体结构; 稀土发光

中图分类号: O482.31

PACS: 78.55.Hx

PACC: 7855H

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20113210.0988

1 引 言

当今社会全球资源日益枯竭、环境污染日益严重, 人们急需寻找一种高效节能、长寿命、无污染的光源。白光发光二极管 (Light-emitting diode, LED) 固体光源的研制, 使人们的这种需求成为可能, 有望发展成为第四代照明光源, 实现节能的绿色照明^[1-2]。白光 LED 的基本思路之一是以近紫外 ($\lambda_{\text{em}} = 370 \sim 420 \text{ nm}$) LED 为芯片, 结合蓝色、绿色和红色光转换发光材料来实现白光输出^[3-4]。近年来, 含卤素化合物的发光材料成为白光 LED 用光转换材料领域一个新的研究热点^[5-11], 有报道的白光 LED 用含卤素化合物发光材料包括卤硅酸盐^[5-7]、卤硼酸盐^[8-9]、卤铝 (镓) 酸盐^[10-11] 和卤磷酸盐^[12] 等。对于卤硅酸盐发光材料: 一方面, 碱土卤化物既作为合成原料, 又作为助熔剂, 能够显著降低材料的合成温度; 另一方面, 卤素离子参与成键, 将获得比对应金属含氧酸盐更高的稀土离子发光效率^[9]。同时, 卤硅酸盐发光材料支持稀土离子

的发光, 特别是 Eu^{2+} 和 Ce^{3+} 等 d-f 跃迁发光的高效基质。而基质的构成对发光性能起决定性影响, 基质构成的任何变化都可能改变能量传递过程、晶场强度和共价性, 最终影响材料的发光效率和发光特性^[13-15]。由于硅酸盐结构中的 $(\text{SiO}_4)^{4-}$ 不仅可形成孤立的 $(\text{SiO}_4)^{4-}$ 单四面体及 $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ 双四面体, 还可以形成环状、链状和层状硅氧骨干等多种空间结构, 这使得卤硅酸盐发光材料的晶体结构复杂, 以往的研究又过多关注于材料的发光性能而忽视了材料的结构与性能的关系, 从而产生了一批发光性能优异而晶体结构未知的化合物^[16-17]。

本小组曾制备出了一种性能优异的 Eu^{2+} 掺杂的新型 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2$ 蓝色发光材料, 但晶体结构未知^[18-20]。基于此, 本文采用助熔剂法生长 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2$ 片状单晶的方法, 解析并确认该晶体的实际分子式, 讨论了其晶体形貌与晶体结构并进一步测试了荧光光谱特性。研究发现, $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2:\text{Eu}^{2+}$ 材料可被近紫外 (300 ~ 450 nm) 有效激发, 产生发射主峰位于 470 nm 左右的较强

收稿日期: 2011-06-08; 修订日期: 2011-08-30

基金项目: 国家自然科学基金 (51002146); 教育部博士点新教师基金 (20090022120002); 中央高校基本科研业务费专项基金 (2010ZY35, 2011YXL005); 中国科学院长春应化所稀土资源利用国家重点实验室开放基金 (RERU2011014) 资助项目

作者简介: 夏志国 (1979 -), 男, 湖北武汉人, 博士, 副教授, 主要从事稀土发光材料的研究。

E-mail: xiazg@cugb.edu.cn, Tel: (010)82322759

蓝色发射光,是一种潜在的优良白光 LED 用蓝色荧光粉。

2 实验

2.1 试剂与仪器

所用试剂为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (A. R.)、 $\text{CaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (A. R.)、 SiO_2 (A. R.) 和 Eu_2O_3 (99.999%)。OlympusBX51-P 显微镜, Bruker 公司的 SMART APEX2 CCD 单晶衍射系统, Hitachi F-4500 型荧光光谱仪和日本岛津 UV/VIS/NIR-3600 紫外分光光度计作为分析测试仪器。

2.2 材料合成

采用高温固相反应合成材料。荧光粉基质的化学组成为 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2$, 按物质的量比 2:1.1:1 称量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 SiO_2 等原料。其中, 过量 10% 的 $\text{CaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作为助熔剂。将上述原料研混均匀, 装入刚玉坩埚压实, 在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下预烧 2 h, 后用炭粉还原, 反应温度为 $900\text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间为 6~8 h。

2.3 单晶生长

以原料 CaBr_2 作为助熔剂, 采用传统的高温助熔剂法生长 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2$ 单晶样品。按照物质的量比 2:3:1 称量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 SiO_2 等原料。将上述原料研磨混合均匀, 装入刚玉坩埚压实, 于 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下预烧 2 h, 而后取大约 5 g 前躯体粉末, 转入带盖的 $\phi 30\text{ mm}$ 的 Pt 坩埚中, 再将 Pt 坩埚封入 $\phi 40\text{ mm}$ 的 Al_2O_3 坩埚中, 以防止过量 CaBr_2 的挥发。样品从室温上升到 $1100\text{ }^\circ\text{C}$, 而后以 $1\sim 5\text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速度降到 $800\text{ }^\circ\text{C}$, 自然冷却至室温, 即可得到片状的 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2$ 单晶样品。

2.4 样品测试

采用 OlympusBX51-P 显微镜观察样品的微观形貌; 利用中国地质大学(北京)晶体结构实验室 Bruker 公司的 SMART APEX2 CCD 单晶衍射系统收集单晶样品的衍射数据, 实验条件: $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda = 0.1071\ 073\ \text{nm}$), 石墨单色器, 45 kV, 35 mA, 并采用 SHELXL 97 晶体结构解析程序分析晶体结构。采用岛津 UV-3600 型紫外分光光度计测定样品的反射光谱。Hitachi F-4500 型荧光光谱仪, 150 W 氙灯室温下测定样品的荧光激发和发射光谱, PMT 电压为 400 V。所有测试均在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 晶体形貌

在 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2$ 单晶样品的生长中, 过量的 CaBr_2 既作为原料, 又作为熔体法生长单晶的助熔剂。通过给定的温度与实验条件, 本文得到了完整的 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2$ 单晶样品。图 1 为 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2$ 晶体的实体照片(a)与显微照片(b)。由图可以看出, 单个完整的 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2$ 单晶是无色透明片状晶体。尺寸最大的片状 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2$ 单晶为 $4\text{ mm} \times 1\text{ mm} \times 0.2\text{ mm}$ 。由此, 我们选取了典型的 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2$ 单晶样品进行后续的晶体结构测试。

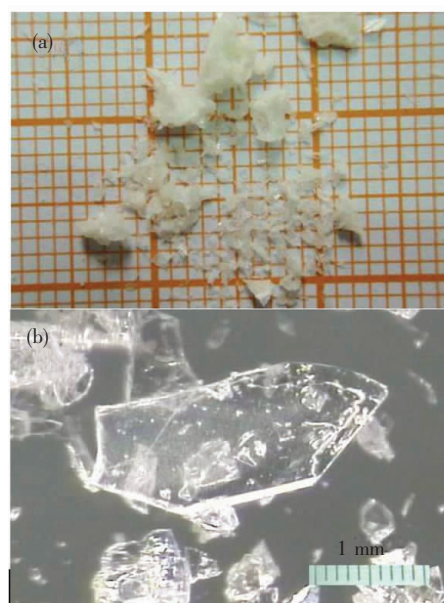


图 1 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2$ 晶体实体照片(a)与显微照片(b)
Fig. 1 Practical image and microscope image of as-grown $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2$ crystal

3.2 晶体结构

选取尺寸为 $0.3\text{ mm} \times 0.2\text{ mm} \times 0.1\text{ mm}$ 的单晶样品, 在 Bruker 公司的 SMART APEX2 CCD 单晶衍射系统上收集 X 射线单晶衍射数据, 并采用 SHELXL97 方法进行晶体结构解析。最终解析出该晶体的实际分子式确为 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2$, 晶胞参数为: $a = 0.800\ 51(18)\text{ nm}$, $b = 0.872\ 0(3)\text{ nm}$, $c = 1.174\ 9(3)\text{ nm}$, $\alpha = 69.07(0)^\circ$, $\beta = 89.98(0)^\circ$, $\gamma = 75.46(0)^\circ$, 晶胞体积 $V = 0.737\ 88(196)\text{ nm}^3$, $Z = 3$, 空间群为 $P-1$ 。图 2 为 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2$ 晶体结构图。由图可以看出, $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2$ 晶体的结构基元中存在交替排

列的 Ca_2SiO_4 和 CaBr_2 层状结构,与图 1 中显微镜形貌中的层状结晶观察结果一致。晶体结构解析表明, $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2$ 晶胞中存在两种 Ca^{2+} 格位,一种 Ca^{2+} 格位存在于 Ca_2SiO_4 层中,即 Ca^{2+} 与 Si-O 四面体所形成的结构层。另一种 Ca^{2+} 格位与 Si-O 四面体中 O 以及 Ca_2SiO_4 层间的 Br^- 配位,形成了特殊的 CaBr_2 层。由于 Br^- 离子半径较小,同时 CaBr_2 更易吸水,使得目前制得的 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2$ 晶体化学稳定性欠佳,从而导致晶体结构数据还不太理想,计算得到的 Rall 值为 0.137 4,相关的工作还在进一步进行中^[20]。此外,图 3 还给出了采用 Mo K α 射线收集得到的 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2$ 晶体的 XRD 图谱,并将其与 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2$ 晶体的理论粉晶衍射图进行对比。对比二者的衍射图可以看出,它们的衍射峰基本一致。这也证实了晶体结构解析的正确性。

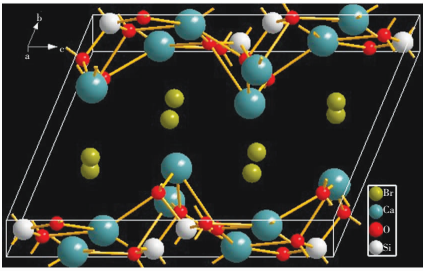


图 2 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2$ 晶体结构图

Fig. 2 Crystal structure description of typical $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2$ crystal

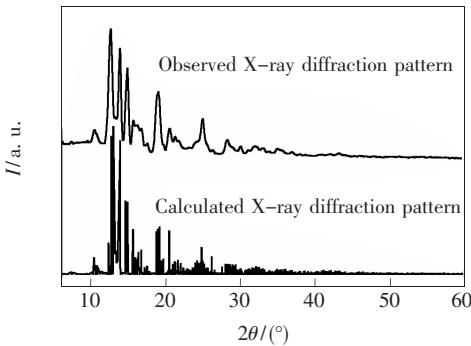


图 3 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2$ 晶体的理论粉晶衍射图与实测图对比

Fig. 3 Comparison of X-ray diffraction patterns between observed pattern and calculated pattern

3.3 发光性能

卤硅酸盐发光材料是支持稀土离子 Eu^{2+} 发光的高效基质,本文以新型 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2$ 化合物的分子式配比,合成了 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2:\text{Eu}^{2+}$ 粉晶。图 4 为 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2:\text{Eu}^{2+}$ 粉晶的激发光谱 (PLE) 和紫

外-可见光谱 (UV-Vis)。由图 4 的激发光谱可见, $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2:\text{Eu}^{2+}$ 粉晶可被近紫外 (300 ~ 430 nm) 有效激发,两个主要的激发带位于 280 nm 和 410 nm 左右,对应于 Eu^{2+} 的 d-f 跃迁宽带激发谱^[3-6]。进一步地,图 4 还给出了 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2:\text{Eu}^{2+}$ 粉晶的紫外-可见光谱,由样品的吸收光谱可知,所制备荧光粉的吸收带边在 460 nm 附近,并延伸到紫外区,进一步证实了该荧光粉有效吸收近紫外光的特征^[5]。图 5 给出了在 365 nm 紫外光激发下,不同 Eu^{2+} 浓度的 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2:\text{Eu}^{2+}$ 粉晶的荧光发射光谱。由图 5 可知,本文所合成的新型 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2:\text{Eu}^{2+}$ 粉晶荧光材料均可被 365 nm 近紫外光有效激发,产生较强的蓝光发射,发射主峰位于 471 nm 左右,并在长波段产生拖尾现象。随着激活剂 Eu^{2+} 浓度的增加,发射峰强度先增大,在掺杂摩尔分数为 0.05 时达到最大,之后减小。此外,随着 Eu^{2+} 摩尔分数的增大,该系列样品的发射峰产生较为明显的红移。其原因可能是由于稀土离子掺杂浓度增加导致的晶体场强度增加,进一步地 Eu^{2+} 的 5d 轨道分裂导致的能隙增大,使得 4f-5d 间的能量差减小,发射光谱发生红移。这一现象也在许多具有 f-d 跃迁的 Eu^{2+} 或 Ce^{3+} 掺杂的荧光粉体系中得到证实^[20]。上述研究表明这类材料是一种具有较好应用前景的近紫外激发的白光 LED 用蓝色荧光体^[7]。进一步地,图 5 中还给出了 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2:0.05\text{Eu}^{2+}$ 粉晶的发射光谱的 Gaussian 拟合曲线,分解得到两个明显的 Gaussian 分布光谱,光谱峰值分布在 470 nm 和 512 nm,这一光谱现象表明 Eu^{2+} 在 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2$ 晶格中占据了两种不同的晶体学格位,而无论从

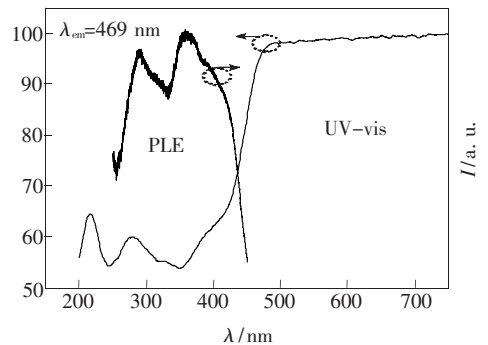


图 4 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2:\text{Eu}^{2+}$ 粉晶的激发光谱 (PLE) 和紫外-可见 (UV-Vis) 光谱

Fig. 4 Photoluminescence excitation (PLE) spectrum and diffuse reflection spectrum of $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2:\text{Eu}^{2+}$ phosphor

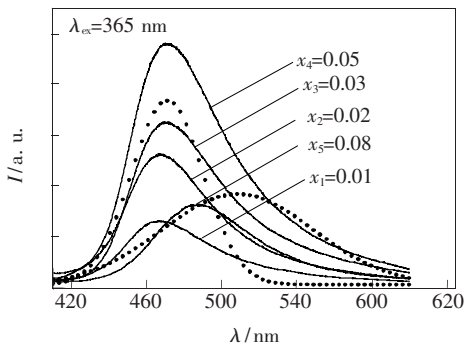


图5 不同 Eu^{2+} 摩尔分数的 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2:\text{Eu}^{2+}$ 粉晶的荧光发射光谱($\lambda_{\text{ex}}=365\text{ nm}$),图中虚线为 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2:0.05\text{Eu}^{2+}$ 的发生光谱高斯曲线拟合。

Fig. 5 Eu^{2+} mole fraction dependent photoluminescence emission spectra of $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2:\text{Eu}^{2+}$ phosphor under 365 nm excitation, and the dotted lines denotes the Gaussian fit of the PL spectrum of $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2:0.05\text{Eu}^{2+}$.

电荷还是离子半径的角度来看,这种格位应该都是 Ca^{2+} 的晶体学格位。与 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2$ 晶体的晶体结构解析结果一致, $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2$ 晶体中两种不同的 Ca^{2+} 格位均可被 Eu^{2+} 所取代,产生相应的发射。

4 结 论

采用助熔剂法生长出 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2$ 片状单晶,选取了尺寸为 $0.3\text{ mm}\times 0.2\text{ mm}\times 0.1\text{ mm}$ 的晶体,在 Bruker AXS 公司的 SMART APEX-CCD 单晶衍射仪上收集了衍射强度数据,解析确定该晶体的实际分子式为 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2$,晶胞参数为: $a=0.800\ 51(18)\text{ nm}$, $b=0.872\ 0(3)\text{ nm}$, $c=1.174\ 9(3)\text{ nm}$, $\alpha=69.07(0)^\circ$, $\beta=89.98(0)^\circ$, $\gamma=75.46(0)^\circ$,晶胞体积 $V=0.737\ 88(196)\text{ nm}^3$, $Z=3$,空间群为 $P-1$ 。晶体结构解析证实: $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2$ 结构基元中存在交替排列的 Ca_2SiO_4 和 CaBr_2 层状结构。荧光光谱测试表明: $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2:\text{Eu}^{2+}$ 材料可被近紫外光($300\sim 450\text{ nm}$)有效激发,产生较强的蓝光发射,发射主峰位于 470 nm 左右,样品的紫外-可见(UV-Vis)光谱进一步证实了其有效吸收近紫外光的特征。研究表明卤硅酸盐基质的 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2:\text{Eu}^{2+}$ 材料是一种潜在的优良白光 LED 用蓝色荧光粉。

参 考 文 献:

- [1] Liu Xingren. Phosphor for white LED solid state lighting [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(3):291-301 (in Chinese).
- [2] Höpfe H A. Recent developments in the field of inorganic phosphors [J]. *Angew Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**:3572-3582.
- [3] Wu Hao, Pan Yuexiao, Guo Congfei, et al. Fabrication and properties of rare earth phosphors and their applications in white-light LEDs [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2006, **27**(2):201-205 (in Chinese).
- [4] Li Huijuan, Shao Qiyue, Dong Yan, et al. The thermal quenching of YAG: Ce^{3+} phosphors for white LED application [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(6):984-985 (in Chinese).
- [5] Xia Z G, Sun J Y, Du H Y. Study on luminescence properties and crystal-lattice environmental of Eu^{2+} in $\text{Sr}_{4-x}\text{-Mg}_x\text{Si}_3\text{O}_8\text{Cl}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphor [J]. *J. Rare Earths*, 2004, **22**(3):370-374.
- [6] Xia Z G, Sun J Y, Du H Y, et al. Luminescence of Eu^{2+} in alkali earth chlorosilicate phosphor and their color-tunable properties [J]. *Opt. Mater.*, 2006, **28**(5):524-529.
- [7] Shen C, Shao Q Y, Han X L, et al. Luminescent properties of $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ phosphor for white LED [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, **31**(1):44-48 (in Chinese).
- [8] Xia Z G, Du H Y, Sun J Y, et al. A novel blue-emitting $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}:\text{Eu}^{2+}$ phosphor prepared by a microwave calcination route [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2010, **119**(1):7-11.
- [9] Guo C F, Luan L F, Shi F G, et al. White-emitting Phosphor $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Ce}^{3+},\text{Eu}^{2+}$ for UV light-emitting diodes [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2009, **156**(1):J125-J128.
- [10] Song Y S, Jia G, Yang M, et al. $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Ce}^{3+},\text{Eu}^{2+}$: A potential tunable yellow-to-white-emitting phosphor for ultraviolet light emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**(9):091902-1-3.
- [11] Lee J J, Choi J C, Zhang X M, et al. Novel blue-emitting $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ phosphor for UV-pumped white LEDs [J]. *Mater. Lett.*, 2010, **64**(6):768-770.
- [12] Chiu Y C, Liu W R, Chang C K, et al. $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$: An intense near-ultraviolet converting blue phosphor for white light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**(9):1755-1758.

- [13] Ye R L, Wang X R, Zhang Z Y. Crystal structure of the new compound calcium magnesium silicate chloride [$\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$] [J]. *J. Chin. Ceram. Soc.* (硅酸盐学报), 1987, **15**(4):309-314 (in Chinese).
- [14] Yang Y, Jin S Z, Shen C Y, *et al.* Spectral properties of alkaline earth composite silicate phosphors for white-LED [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(5):800-804 (in Chinese).
- [15] Yang C T, Chen Q Q, Meng J X, *et al.* Effect of Ca^{2+} doping on luminescence properties of $\text{BaMgSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphor [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, **31**(3):316-320 (in Chinese).
- [16] Ding W J, Wang J, Zhang M, *et al.* A novel orange phosphor of Eu^{2+} -activated calcium chlorosilicate for white light-emitting diodes [J]. *J. Solid State Chem.*, 2006, **179**(11):3582-3585.
- [17] Xia Z G, Li G W, Chen D M, *et al.* Synthesis and calcination temperature dependence photoluminescence properties of novel bromosilicate phosphors [J]. *Mater. Lett.*, 2009, **63**(29):2600-2602.
- [18] Xia Z G, Li Q, Sun J Y. Greenish-yellow light-emitting, long-lasting phosphorescence in Eu^{2+} -doped $\text{CaO-CaBr}_2\text{-SiO}_2$ phosphor system [J]. *Chem. Lett.*, 2006, **35**(7):764-765.
- [19] Xia Z G, Liu J, Li Q, *et al.* Comparative investigation of photoluminescence and long-lasting phosphorescence properties in the $(\text{CaO-CaBr}_2\text{-SiO}_2):\text{Eu}^{2+}$ phosphor system [J]. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2007, **10**(1):J4-J8.
- [20] Xia Z G, Li Q, Li G W, *et al.* Crystal growth of $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2$: New photoluminescence bromosilicate host [J]. *J. Cryst. Growth*, 2011, **318**(1):958-961.
- [21] Bachmann V, Ronda C, Meijerink A. Temperature quenching of yellow Ce^{3+} luminescence in $\text{YAG}:\text{Ce}$ [J]. *Chem. Mater.*, 2009, **21**(10):2077-2084.

Synthesis and Analysis of Novel Solid State Lighting Compound $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2:\text{Eu}^{2+}$

XIA Zhi-guo¹, SUN Jia-yue², LI Guo-wu¹, XIONG Ming¹, DU Hai-yan²

(1. School of Materials Sciences and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China;

2. College of Chemical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract: Novel blue-emitting material, Eu^{2+} -doped $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2$ was reported in this paper. Flaky crystals of $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2$ were grown out of high-temperature $\text{Ca}_2\text{SiO}_4/\text{CaBr}_2$ melts. The crystal structure was determined as the chemical composition of $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2$, and structural investigations have also shown that $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2$ is composed of the layers of calcium chloride and dicalcium silicate. Based on the photoluminescence analysis, $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2:\text{Eu}^{2+}$ phosphor exhibited a broad blue emission band of main peak at 470 nm under the near ultraviolet (n-UV) light (300 ~ 450 nm), and efficient n-UV absorption property can be testified by UV-Vis diffuse reflectance spectra. It indicated that halosilicate materials $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Br}_2:\text{Eu}^{2+}$ phosphor is an excellent phosphor in the application of the white LEDs.

Key words: white light LED lighting; blue emission phosphor; halosilicate; crystal structure; rare earth luminescence

CLC number: O482.31

PACS: 78.55.Hx

PACC: 7855H

Document code: A

DOI: 10.3788/fgxb20113210.0988